

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/007614 A1(51) 国際特許分類:
C08K 3/32, 5/52, 3/22, 5/00

C08L 77/00,

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒巻 政昭 (ARA-MAKI, Masaaki) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県 袖ヶ浦市 福王台 3-1 0-1 旭化成社宅 5 1 3 Chiba (JP). 大橋 亜沙美 (OHASHI, Asami) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県 袖ヶ浦市 福王台 3-1 0-1 旭化成社宅 1-4 1 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/008813

(22) 国際出願日:

2003 年 7 月 9 日 (09.07.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-201249 2002 年 7 月 10 日 (10.07.2002) JP

(81) 指定国 (国内): DE, US, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜一丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYAMIDE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアミド組成物

(57) Abstract: A polyamide composition which, even after a prolonged heat history or repeated heat histories, is inhibited from increasing in yellowness or suffering pyrolysis, has a stable melt viscosity, and is excellent in mechanical properties including toughness; and a process for producing the polyamide composition. The polyamide composition comprises (a) a polyamide, (b) at least one phosphorus compound selected from the group consisting of phosphoric acid compounds, phosphorous acid compounds, hypophosphorous acid compounds, metal phosphates, metal phosphites, metal hypophosphites, phosphoric esters, and phosphorous esters, and (c) a soluble metal aluminate compound represented by the general formula $(M_2O)_X(Al_2O_3)_Y$ (wherein $X+Y=1$ and M is a Group 1 metal of the Periodic Table), wherein the molar proportion of polyvalent metals to monovalent metals in the composition (polyvalent metals/monovalent metals) is from 0.25 to 1.0.

(57) 要約: 本発明の課題は、長時間あるいは繰り返しの熱履歴を経過しても、黄色度の増加が抑制され、熱分解が抑制され、溶融粘度が安定し、かつ靱性等の機械物性が優れたポリアミド組成物及びその製造方法を提供。本発明は、(a)ポリアミド、(b)リン酸類、亜リン酸類、次亜リン酸類、リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類、次亜リン酸金属塩類、リン酸エステルおよび亜リン酸エステル類からなる群から選ばれた少なくとも1つのリン化合物及び(c)一般式 $(M_2O)_X(Al_2O_3)_Y$ ($X+Y=1$ かつ M は周期律表第1族金属元素である。)で示される可溶性アルミン酸金属塩類とからなるポリアミド組成物であって、該組成物中の多価金属と一価金属とのモル比(多価金属/一価金属)が0.25~1.0であるポリアミド組成物。

WO 2004/007614 A1

明 細 書

ポリアミド組成物

<技術分野>

本発明は、様々な機械工業部品、電気電子部品などの産業用材料として好適な、熱安定性に優れたポリアミド組成物及びその製造方法に関するものである。

<背景技術>

ポリアミド樹脂は、種々の熱履歴を受けた場合、熱劣化及び酸化劣化が起こり、黄色度が増加したり、分子量が変化したり、靱性や耐久性等の機械物性が低下する。種々の熱履歴とは、重合、熔融混練、成形加工（射出、押出、ブロー、紡糸、フィルム等）あるいは高温環境での使用等である。該熱履歴での劣化の程度を減少させるために、熱安定剤として作用するリン化合物をポリアミド樹脂に配合する方法は良く知られており、またよく用いられる方法である。一方、リン化合物はポリアミド樹脂の重合触媒として作用することも良く知られている。従って例えばポリアミド樹脂の重合工程に次亜リン酸ナトリウム等のリン化合物を配合することにより、分子量を増加させかつ黄色度の増加を抑制する方法は当該技術分野では周知の技術である。しかしながら、リン化合物のみを配合したポリアミド樹脂では、黄色度の増加を抑制する効果が十分でないばかりか、リン化合物の触媒作用が残存するために、熱履歴特に熔融混練や成形加工時の熱熔融工程ごとに大きな分子量変化を引き起こす。この黄色度の増加あるいは大きな分子量変化は、生産性の低下や製品の不具合等の問題を引き起こす。

これらの問題を解決する方法として、特許第2741795号公報や特表平9-512839号公報には、リン化合物と他の金属化合物とを併用する方法が開示されている。より具体的には、特許第2741795号公報は、次亜リン酸ナトリウム等のリン化合物と重炭酸ナトリウム等の第1族塩基とをポリアミド形成反応体（原料）に配合して重合する、あるいはポリアミドの熔融状態に添加する

製造方法を開示している。該公報における第1族塩基は、水酸化物、酸化物、炭酸塩、アルコキシド、重炭酸塩及び水素化物から選択される。また特表平9-512839号公報では、次亜リン酸ナトリウム等のリン化合物と酢酸カルシウム等の多価金属化合物をポリアミド形成反応体（原料）に添加して重合する、あるいはポリアミドの熔融状態に配合する方法が開示されている。該公報における多価金属化合物は、第2族金属、亜鉛及びアルミニウムのハロゲン化物、硝酸塩、及びカルボン酸塩（すなわち、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、ステアリン酸塩等）から選択される。これら二つの製造方法により得られるポリアミド樹脂は従来のポリアミド樹脂と比較して、長い貯蔵時間と成形及び押出の間の繰り返し熔融を経過しても、黄色度の増加が抑制されることが開示されている。また、固相重合速度の低下を基に、繰り返し熔融での分子量変化が抑制されると記載されている。しかしながら本発明者らの検討によれば、これらの方法を用いても、繰り返し熔融させた場合、黄色度の増加を抑制する効果、分子量変化を抑制する効果が十分でないばかりか、靱性等の機械物性が十分に満足できるものではないことがわかった。

一方、特開昭47-39156号公報、特開昭49-116151号公報、特開平1-104652号公報には、アルミン酸ナトリウム等の可溶性のアルミン酸金属塩を配合したポリアミド樹脂が開示されている。該技術に従い、例えばアルミン酸金属塩のみをポリアミドの形成成分（原料）に配合して重合しても重合速度が低下するため、所望の分子量を得るには重合時間が増大し、結果として、黄色度の増加や靱性等の機械物性の低下を引き起こす。また熔融混練法でアルミン酸金属塩をポリアミドに配合しても、得られるポリアミド樹脂の分子量が低下しやすく、結果として、靱性等の機械物性が不十分なポリアミド樹脂しか得られない。

本発明は、様々な機械工業部品、電気電子部品などの産業用材料として好適な、熱安定性に優れたポリアミド組成物及びその製造方法に関するものである。より詳細には、従来のポリアミド樹脂に比べ、長時間あるいは繰り返しの熱履歴を経過しても、黄色度の増加が抑制され、熱分解が抑制され、熔融粘度が安定し、か

つ靱性等の機械物性が優れたポリアミド組成物及びその製造方法に関するものである。

<発明の開示>

本発明者らは、上記本発明課題を解決すべく鋭意検討した結果、リン酸、亜リン酸あるいは次亜リン酸の金属塩等のリン化合物と可溶性アルミン酸金属塩とを含有しかつ多価金属と一価金属との比が特定の範囲にあるポリアミド組成物によって上記問題を解決できることを見出した。特に、ポリアミド形成成分あるいは重合工程中のポリアミドに対して、多価金属と一価金属との比が特定の範囲になるようにリン酸、亜リン酸あるいは次亜リン酸の金属塩等のリン化合物と可溶性アルミン酸金属塩とを配合して得られるポリアミド組成物により、その改良効果がより顕著であることを見出し本発明に到った。

すなわち本発明は、

(1) (a) ポリアミド、(b) リン酸類、亜リン酸類、次亜リン酸類、リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類、次亜リン酸金属塩類、リン酸エステルおよび亜リン酸エステル類からなる群から選ばれた少なくとも1つのリン化合物及び(c) 一般式 $(M_2O)_x (Al_2O_3)_y$ ($x+y=1$ かつMは周期律表第1族金属元素である。)で示される可溶性アルミン酸金属塩類とからなるポリアミド組成物であって、該組成物中の多価金属と一価金属とのモル比(多価金属/一価金属)が0.25~1.0であるポリアミド組成物、

(2) (b) リン化合物がリン酸、亜リン酸または次亜リン酸と周期律表第1族金属との塩から選ばれた少なくとも1つの化合物であることを特徴とする上記(1)に記載のポリアミド組成物、

(3) (c) 可溶性アルミン酸金属塩類が一般式 $(Na_2O)_x (Al_2O_3)_y$ ($x+y=1$ かつ $0.35 \leq y/x \leq 1.25$ である。)で示されるアルミン酸ナトリウムであることを特徴とする上記(1)に記載のポリアミド組成物、

(4) ポリアミド組成物が、ポリアミド1000000g当たりリン元素0.10~10モル、多価金属0.10~10モルかつ一価金属0.10~10モル

を含有することを特徴とする上記（１）から（３）のいずれかに記載のポリアミド組成物、

（５）（ａ）ポリアミド形成成分、重合工程中のポリアミド、および溶融したポリアミドの少なくともいずれか１つに、（ｂ）リン酸類、亜リン酸類、次亜リン酸類、リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類、次亜リン酸金属塩類、リン酸エステルおよび亜リン酸エステル類からなる群から選ばれた少なくとも１つのリン化合物及び（ｃ）一般式 $(M_2O)_x (Al_2O_3)_y$ ($X+Y=1$ かつ M は周期律表第１族金属元素である。) で示される可溶性アルミン酸塩類とを配合しポリアミド組成物を製造する方法であって、その際、多価金属と一価金属とのモル比（多価金属／一価金属）が $0.25 \sim 1.0$ となるように前記（ｂ）成分及び（ｃ）成分を配合することを特徴とするポリアミド組成物の製造方法、

（６）（ｂ）リン化合物と（ｃ）可溶性アルミン酸金属塩のいずれも、ポリアミド形成成分に配合し重合を行うことを特徴とする上記（５）に記載のポリアミド組成物の製造方法、

（７）（ｂ）リン化合物をポリアミド形成成分に配合し重合を行い、（ｃ）可溶性アルミン酸金属塩を重合工程中のポリアミドに配合することを特徴とする上記（５）に記載のポリアミド組成物の製造方法、

（８）（ｃ）可溶性アルミン酸金属塩を水に溶解して $pH 9$ を超える水溶液として配合することを特徴とする請求項（５）に記載のポリアミド組成物の製造方法、

（９）（ｂ）リン化合物が亜リン酸または次亜リン酸と周期律表第１族金属との塩から選ばれた少なくとも１つの化合物であることを特徴とする上記（５）に記載のポリアミド組成物、

（１０）（ｃ）可溶性アルミン酸金属塩が一般式 $(Na_2O)_x (Al_2O_3)_y$ ($X+Y=1$ かつ $0.35 \leq Y/X \leq 1.25$ である。) で示されるアルミン酸ナトリウムであることを特徴とする上記（５）に記載のポリアミド組成物の製造方法、

（１１）ポリアミド $1000000 g$ 当たりリン元素 $0.10 \sim 10$ モル、多価金属 $0.10 \sim 10$ モルかつ一価金属 $0.10 \sim 10$ モルになるように（ｂ）

リン化合物と (c) 可溶性アルミン酸金属塩とを配合することを特徴とする上記 (5) に記載のポリアミド組成物の製造方法、

(12) (c) 可溶性アルミン酸金属塩が $0.35 \leq Y/X < 1.0$ であって、ポリアミド 1000000 g 当たりのそのモル配合量 (Z') との関係が $Z' < 1.785 / (X - Y)$ であることを特徴とする上記 (5) あるいは (10) に記載のポリアミド組成物の製造方法、

(13) (c) 可溶性アルミン酸金属塩が $0.35 \leq Y/X < 1.0$ であって、ポリアミド 1000000 g 当たりのそのモル配合量 (Z') との関係が $Z' < 1.785 / X$ であることを特徴とする上記 (5) あるいは (10) に記載のポリアミド組成物の製造方法、

(14) 上記 (5) から (13) のいずれかに記載の製造方法を用いて得られることを特徴とするポリアミド組成物、

(15) 上記 (1) あるいは (14) に記載のポリアミド組成物 100 重量部と、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミドおよび高級脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも 1 つの成形性改良剤 0.01 ~ 1 重量部とを含有することを特徴とするポリアミド組成物、
である。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の (a) 成分；ポリアミドは、主鎖中にアミド結合 ($-NHCO-$) を有する重合体であれば特に限定されないが、本発明の課題を達成するための好ましいポリアミドは、ポリアミド 6、ポリアミド 66、ポリアミド 610、ポリアミド 612、ポリアミド 6I、ポリアミド 6T 及びこれらのうち少なくとも 2 種類の異なるポリアミド成分を含むポリアミド共重合体あるいはこれらの混合物などである。

本発明のポリアミドの分子量は、本発明の課題を達成するという観点から、ASTM D789 に準じて求まる相対粘度 (RV) にして、好ましくは 20 ~ 5

00、より好ましくは25～350、更に好ましくは30～300である。相対粘度(RV)は、溶媒として90%ギ酸を用いて、3gサンプル/30mlギ酸の濃度で、25℃の温度条件下で行う。

本発明の(b)成分；リン化合物は、①リン酸類、亜リン酸類および次亜リン酸類、②リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類および次亜リン酸金属塩類、および③リン酸エステルおよび亜リン酸エステル類等のリン酸化合物、亜リン酸化合物、次亜リン酸化合物から選ばれる。

前記①のリン酸類、亜リン酸類および次亜リン酸類とは、例えばリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロ亜リン酸、二亜リン酸などを挙げることができる。

前記②のリン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類および次亜リン酸金属塩類とは、前記①のリン化合物と周期律表第1族及び第2族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、アルキルアミン、シクロアルキルアミン、ジアミンとの塩を挙げることができる。

前記③のリン酸エステルおよび亜リン酸エステル類とは下記一般式で表される。

リン酸エステル； $(OR)_nPO(OH)_{3-n}$

亜リン酸エステル； $(OR)_nP(OH)_{3-n}$

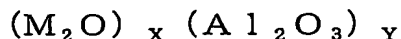
ここで、nは1、2あるいは3を表し、Rはアルキル基、フェニル基、あるいはそれらの基の一部が炭化水素基などで置換された置換基アルキル基を表す。nが2以上の場合、前記一般式内の複数の(R O)基は同じでも異なってもよい。

前記Rとしては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、ノニル基、デシル基、ステアリル基、オレイル基などの脂肪族基、フェニル基、ビフェニル基などの芳香族基、あるいはヒドロキシル基、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基などの置換基を有する芳香族基などをあげることができる。

本発明の好ましい(b)成分；リン化合物は、リン酸、亜リン酸あるいは次亜リン酸と周期律表第1族金属とからなる金属塩であり、より好ましくは亜リン酸

あるいは次亜リン酸と周期律表第1族金属とからなる金属塩であり、最も好ましくは次亜リン酸ナトリウム (NaH_2PO_2) あるいはその水和物 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) である。

本発明の (c) 成分；可溶性のアルミン酸塩類は、下記一般式で示される。



但し $X + Y = 1$ かつ M は周期律表1族金属である。

本発明の好ましい (c) 成分は、上記一般式中の M の主たる成分がナトリウムであるアルミン酸ナトリウムである。

上記一般式中のアルミニウム (Al) と周期律表第1族金属 M とのモル比 Y/X の値は、好ましくは $0.35 \leq Y/X \leq 1.25$ であり、より好ましくは $0.35 \leq Y/X < 1.00$ であり、更に好ましくは $0.5 \leq Y/X \leq 0.87$ である。

また、ポリアミド1000000g当たりの (c) 成分のモル含有量 (Z) の範囲は、 Y/X との関係にして、好ましくは $Z < 1.785 / (X - Y)$ 、更に好ましくは $Z < 1.785 / X$ の場合である。該 X、Y 及び Y/X が上記範囲である場合、熱履歴による黄色度の増加や分子量変化の抑制効果、靱性等がより高く達成できる傾向にある。

本発明においては、多価金属と一価金属とのモル比 (多価金属/一価金属) は、 $0.25 \sim 1.0$ であり、好ましくは $0.30 \sim 0.9$ 、より好ましくは $0.30 \sim 0.75$ である。該多価金属及び一価金属とはそれぞれ、ポリアミド組成物中に含有されるすべての周期律表第1族金属元素以外の金属 (周期律表第2～13族元素、ホウ素、アルミニウム、シリカ、スズ、鉛) 及び周期律表第1族金属を意味している。多価金属と一価金属とのモル比 (多価金属/一価金属) が 0.25 より少ない場合には、黄色度の増加や分子量変化の抑制効果が十分でなかったり、また 1.0 を超えた場合には靱性等の機械物性が十分でない等の問題を発生しやすい。

本発明においては、ポリアミド1000000g当たりリン元素 $0.10 \sim 1.0$ モル、多価金属 $0.10 \sim 1.0$ モルかつ一価金属 $0.10 \sim 1.0$ モルを含有す

ることが好ましく、リン元素 0.20～5 モル、多価金属 0.20～7.5 モルかつ一価金属 0.20～7.5 モルを含有することがより好ましい。各元素を上記範囲にすることにより、本発明の目的である熱履歴による黄色度の増加や分子量変化の抑制効果、靱性等がより高く達成できる傾向にある。

本発明においては、モル比にして、多価金属と一価金属の和とリン（P）元素との比（多価金属＋一価金属）／P が 1 を超え 8 以下であることが好ましく、2～7.5 であることがより好ましく、3～7.5 が最も好ましい。上記範囲にすることにより、本発明の目的である熱履歴による黄色度の増加や分子量変化の抑制効果、靱性等がより高く達成できる傾向にある。

本発明の製造方法は、(a') ポリアミド形成成分、重合工程中のポリアミド、および溶融したポリアミドの少なくともいずれか 1 つに、前記 (b) リン化合物及び前記 (c) 一般式 $(M_2O)_x (Al_2O_3)_y$ ($x+y=1$ かつ M は周期律表第 1 族金属元素である。) で示される可溶性のアルミン酸塩類とを配合してポリアミド組成物を得る方法である。その中でも、好ましい製造方法は、(b) リン化合物と (c) 可溶性アルミン酸金属塩のいずれも、ポリアミド形成成分に配合し重合を行う製造方法（製法 1）； および (b) リン化合物をポリアミド形成成分に配合し重合を行い、(c) 可溶性アルミン酸金属塩を重合工程中のポリアミドに配合する製造方法（製法 2）である。

更に好ましい製造方法は、(b) リン化合物と (c) 可溶性アルミン酸金属塩とを水溶液にして配合することが好ましい。特に (c) 可溶性アルミン酸塩類は pH が 9 を超える水溶液として添加するのがより好ましい。水溶液として添加すると、粉末として添加するよりもポリアミド形成成分、重合工程中のポリアミドあるいは溶融したポリアミドに対して (c) 可溶性アルミン酸塩類が均一に混合しやすい傾向にある。これにより本発明の課題をより顕著に達成することができる。該 pH が 9 を超える水溶液を調製するために、可溶性アルミン酸塩類を直接水に溶解してもよいし、予めアルカリ成分、好ましくはポリアミド形成成分となるジアミンやモノアミン等のアルカリ成分を含有する水溶液を調製し、その後アルミン酸塩類を溶解させてもよい。pH が 9 以下の水溶液を用いた場合、溶解度の低

下や不溶性物質の析出が起こる等の問題が発生することがあり、得られるポリアミド組成物中で不均一に分散し、目的の効果が得られない場合がある。

本発明の製造方法の (a') ポリアミド形成成分は、主鎖中にアミド結合 (—NHCO—) を有する重合体を製造するために用いられている周知の形成成分であれば特に限定されないが、重合可能なアミノ酸、重合可能なラクタム、あるいは重合可能なジアミンとジカルボン酸との塩あるいは混合物、及び重合可能なオリゴマーを挙げることができる。本発明の課題を達成するための好ましいポリアミド形成成分は、ポリアミド 6、ポリアミド 6 6、ポリアミド 6 10、ポリアミド 6 12、ポリアミド 6 I、ポリアミド 6 T 及びこれらのうち少なくとも 2 種類の異なるポリアミド成分を含むポリアミド共重合体を製造するためのポリアミド形成成分である。

また、前記 (a') 重合工程中のポリアミドは、当業界では周知のポリアミドの重合装置を用いて所望の分子量を有するポリアミドを得るために重合を行っている工程のものである。また前記 (a') 溶融したポリアミドとは溶融混練、成形加工時などで溶融させたものである。

本発明の製造方法では、多価金属と一価金属とのモル比 (多価金属/一価金属) が 0.25~1.0 であり、好ましくは 0.30~0.9、より好ましくは 0.30~0.75 になるように (b) リン化合物と (c) 可溶性アルミン酸金属塩とを配合する。多価金属と一価金属とのモル比 (多価金属/一価金属) が 0.25 より少ない場合には、黄色度の増加や分子量変化の抑制効果が十分でなかったり、また 1.0 を超えた場合には靱性等の機械物性が十分でないという問題を発生しやすい。

本発明の製造方法では、ポリアミド 1000000 g 当たり好ましくはリン元素 0.10~1.0 モル、多価金属 0.10~1.0 モルかつ一価金属 0.10~1.0 モルになるように (b) リン化合物と (c) 可溶性アルミン酸金属塩とを配合する。より好ましくはリン元素 0.20~5 モル、多価金属 0.20~7.5 モルかつ一価金属 0.20~7.5 モルになるように (b) リン化合物と (c) 可溶性アルミン酸金属塩とを配合する。各元素を上記範囲にすることにより、本発

明の目的である熱履歴による黄色度の増加の抑制効果、靱性等がより高く達成できる傾向にある。

本発明の製造方法の（b）成分；リン化合物は前記と同様であるが、製造方法において好ましいリン化合物は、亜リン酸あるいは次亜リン酸と周期律表第1族金属とからなる金属塩であり、より好ましくは次亜リン酸ナトリウム（ NaH_2PO_2 ）あるいはその水和物（ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）である。

本発明の製造方法の（c）成分；可溶性アルミン酸金属塩類は前記と同様であり、また一般式中のアルミニウム（Al）と周期律表第1族金属Mとのモル比 Y/X の値は、好ましくは $0.35 \leq Y/X \leq 1.25$ であり、より好ましくは $0.35 \leq Y/X < 1.00$ であり、更に好ましくは $0.5 \leq Y/X \leq 0.87$ である。

またポリアミド1000000g当たりの（c）成分のモル配合量（Z'）の範囲は、 Y/X との関係にして、好ましくは $Z < 1.785 / (X - Y)$ 、更には好ましくは $Z < 1.785 / X$ の場合ある。該X、Y及び Y/X が上記範囲である場合、熱履歴による黄色度の増加や分子量変化の抑制効果、靱性等がより高く達成できる傾向にある。

本発明の製造方法においては、モル比にして、多価金属と一価金属の和とリン（P）元素との比（多価金属＋一価金属）/Pが1を超え8以下であることが好ましく、2～7.5であることがより好ましく、3～7.5が最も好ましい。上記範囲にすることにより、本発明の目的である熱履歴による黄色度の増加や分子量変化の抑制効果、靱性等がより高く達成できる傾向にある。

前記ポリアミドの重合方法は、周知の方法を用いることができる。例えば、ε-カプロラクタム等のラクタム類をポリアミド形成成分とする開環重縮合法、ヘキサメチレンアジパミドなどのジアミン・ジカルボン酸塩あるいはその混合物を形成成分とする熱溶融法などを用いることができる。また、ポリアミド形成成分の固体塩あるいはポリアミドの融点以下の温度で行う固相重合法、ジカルボン酸ハライド成分とジアミン成分を用いた溶液法なども用いることができる。これらの方法は必要に応じて組み合わせてもかまわない。中でも熱溶融法、熱溶融法と

固相重合を組み合わせた方法が最も効率的である。

また、重合形態としては、バッチ式でも連続式でもかまわない。また、重合装置も特に制限されるものではなく、公知の装置、例えば、オートクレープ型の反応器、タンブラー型反応器、ニーダーなどの押出機型反応器などを用いることができる。

本発明の好ましい重合方法である熱溶融法について、より具体的に述べると、バッチ法は水を溶媒としてポリアミド形成成分を含有する約40～60重量%の液を、まず120～160℃の温度及び約0.035～0.5MPaの圧力で操作される濃縮槽で約65～85重量%に濃縮される。ついで濃縮溶液はオートクレープに移され、容器における圧力が約1.5～3.0MPaになるまで加熱が続けられる。その後、水あるいはガス成分を抜きながら圧力約1.5～3.0MPaに保ち、温度が約250～320℃に達した時点で、大気圧まで降圧し必要に応じて減圧する。その後窒素等の不活性ガスで加圧し、ポリアミドは押し出されてストランドになり、冷却、カッティングの後ペレットとなる。連続式も当業界ではよく知られている。より具体的には水を溶媒としてポリアミド形成成分を含有する約40～60重量%の液は、予備装置の容器において約40～100℃まで予備加熱され、次いで濃縮層／反応器に移され、約0.1～0.5MPaの圧力及び約200～270℃の温度で約70～90%に濃縮される。次いで約200～320℃の温度に保ったフラッシュャーに排出され、大気圧まで降圧する。大気圧に降圧後必要に応じて減圧することにより重合が完成する。次いで、ポリアミド溶融物は押し出されてストランドとなり、冷却、カッティングされペレットとなる。

前記溶融混練法を用いる場合には、溶融混練を行う装置としては、一般に実用されている混練機が適用できる。例えば一軸または多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサーなどを用いれば良い。中でも、減圧装置、及びサイドフィーダー設備を装備した2軸押出機が最も好ましい。溶融混練の方法は、全成分を同時に混練を行ってもよく、あらかじめ予備混練したブレンド物を用いて混練する方法、更に押出機の途中から逐次、各成分をフィードし、混練を行ってもよい。

前記成形加工は、周知の成形方法、例えばプレス成形、射出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出成形、吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、熔融紡糸などを挙げることができる。

本発明のポリアミド組成物には、本発明の目的を損なわない程度で、ポリアミドに慣用的に用いられる添加剤例えば顔料及び染料、成形性改良剤(高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル等)、有機酸化防止剤(ヒンダードフェノール、有機リン、ヒンダードアミン等の化合物)、潤滑剤、可塑化剤、難燃剤、熱安定剤(酢酸銅、ヨウ化銅、ヨウ化カリウム等)、紫外線吸収剤、蛍光漂白剤、核剤、ゴム並びに強化剤(ガラス短繊維、ミネラルフィラー等)を含有することもできる。

本発明の好ましい成形性改良剤は、ステアリン酸やエルカ酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸アルミニウム等の高級脂肪酸金属塩、エルカ酸アミドやエチレンビスステアリルアミドやN-ステアリルエルカミド等の高級脂肪酸アミド、ステアリルステアレート等の高級脂肪酸エステル等から選ばれる少なくとも1種の化合物である。ポリアミド組成物100重量部に対する該成形性改良剤の含有量は好ましくは0.001~1重量部であり、より好ましくは0.01~0.5重量部である。上記範囲を外れた場合、成形性の改良効果(可塑化性や離型性)が十分でなかったり、靱性の低下が起こる等の問題が発生する場合がある。

前記添加剤の配合方法は、特に限定されないが、例えば前記同様にポリアミド形成成分に配合する方法、重合工程中のポリアミドに配合する方法、熔融混練や成形加工時のポリアミドに配合する方法等を用いることができる。さらにはポリアミド組成物ペレットにブレンドやコーティングする方法も用いることができる。これらの方法を必要に応じて組み合わせてもかまわない。該添加剤をコーティングする方法は特に限定されないが、好ましい装置はヘンシェルミキサー、スキ型ショベル羽根を備えた横型チャンバー型のミキサー(例えば太平洋機工(株)製のプロシエアミキサ(バッチ式あるいは連続式))、回転混合盤を介した連続ミキサー(例えば(株)粉研パウテックス製のフロージェットミキサー)あるいは円

錐型ケーシングの内側壁面に沿って自転及び公転するスクシュを備えたミキサー（例えばホソカワミクロン（株）製のナウタミキサ）等の各ミキサーに添加剤を各種溶媒で液状にした状態で噴霧あるいは熔融した状態で噴霧する設備を具備した装置を挙げることができる。

本発明のポリアミド組成物は、高温での成形、繰り返しの熔融工程、長時間の熱滞留において、黄色度の増加の抑制、熱分解が抑制されかつ靱性等の機械物性に優れるため、多くの成形用途（自動車部品、工業用途部品、電子部品、ギア等）や押出用途（チューブ、棒、フィラメント、フィルム、ブロー等）において有用である。

<実施例>

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において記載した物性評価は、以下のように行った。

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において記載した物性評価は、以下のように行った。

1. ポリアミド樹脂の特性

（1）金属分析

リンの定量は、ポリアミド組成物 0.5 g を秤量し濃硫酸を 20 ml 加え、ヒーター上で湿式分解した。冷却後、過酸化水素 5 ml を加え、ヒーター上で加熱し、全量が 2～3 ml になるまで濃縮した。再び冷却し、純水で 500 ml とした。装置は Thermo Jarrell Ash 製 IRIS/IP を用いて、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分析により、波長 213.618 (nm) にて定量した。その他の金属元素も同様にして、それぞれの特性波長で定量した。

（2）相対粘度（RV）

溶媒として 90% 蟻酸を用いて、3 g サンプル／30 ml 蟻酸の濃度で、25℃ の温度条件下で行った。ペレットおよび成形品を測定した。

(3) 黄色度

測色器として日本電色社製色差計ND-300Aを用い、反射測定でb値を測定し、黄色度を評価した。b値が大きいほど黄色度が大きいことを示す。

(4) 熱滞留による相対粘度(RV)の変化

各ペレットを、80℃で24時間真空乾燥する。該ペレットを射出成形機(日精樹脂(株)製PS-40E)を用いて、シリンダー温度320℃、金型温度80℃に設定し、30分間滞留させる。その後、射出して得られた成形品のRVを測定する。該成形品のRVとペレットのRVとの差異 $\Delta RV = RV(\text{ペレット}) - RV(\text{成形品})$ を算出し、分子量変化を評価した。

(5) 薄肉成形品での引張物性

射出成形機(日精樹脂(株)製PS-40E)を用いて、シリンダー温度320℃、金型温度80℃に設定し、射出8秒、冷却13秒の射出成形条件で2mm厚みの評価用試験片を得たのち、ASTM D638に準じて引張強度及び引張伸度の測定を行った。

(6) 熱エージング特性

前記(5)の同様にして3mm厚みの引張試験片をシリンダー温度280℃、金型温度80℃に設定して成形した。該試験片を120℃に設定したオープンに入れて加熱した。該試験片を用いて、ASTM D638に準じて引張試験を行い、引張強度が初期の値から半減するまでの日数を求めた。

(7) 熱エージング後の黄色度

前記(5)と同様にしての平板試験片をシリンダー温度280℃、金型温度80℃に設定して成形した。該試験片を120℃に設定したオープンに入れて3日間加熱した。3日後の試験片のb値を測定し黄色度を評価した。

(8) 成形時の熱分解物(MD)の発生

射出成形機(新潟鉄工製CN75)とMD金型を用いて、シリンダー温度290℃、金型温度40℃に設定し、射出3秒、冷却7秒の射出成形条件で成形を行った。1000ショットの成形を行い、金型に付着したMDを肉眼で250ショット毎に確認した。

○：MDがほとんど発生していない。

△：MDが少し発生している。

×：MDが多量に発生している。

(9) 熱分解によるガス成分量 (重量%)

10mgの試料をTG-DTA装置(理学電機、Thermo Plus 2 TG8120)にセットし、炉内に窒素を30ml/分で流通させる窒素雰囲気中で測定した。温度条件は、100℃/分で室温から280℃まで昇温し、280℃で60分間保持した。加熱前の重量(W_0)と280℃で60分保持した後の重量(W_1)を測定し、下記式からガス成分の量(重量%)を求めた。

$$\text{ガス成分の量 (重量\%)} = (W_0 - W_1) \times 100 / W_0$$

(10) 離型性 (Kg f)

図1に示すように、成形品の突き出しピン(エジェクターピン)にロードセルを設置した離型力測定装置を取り付けた金型を用いて、下記の成形条件で成形を行い、50ショットの離型力の測定を行い、平均値を算出した。離型力は低いほど成形性が優れていることを意味する。

射出成形機：日精樹脂(株)製FN3000

金型：カップ状成形品

シリンダー温度：320℃

金型温度：30℃

射出圧力：40Mpa

射出時間：7秒

冷却時間：20秒

(11) 可塑化性 (sec)

上記(10)の離型性能の評価と同様に成形を行い、可塑化時にスクリーが後退するのに要する時間を測定し、50ショットの可塑化時間の平均値を求めた。

[実施例1]

(バッチ法) ポリアミド形成成分はポリアミド66形成成分(ヘキサメチレン

ジアミンとアジピン酸との等モル塩) 1600 kg を用いた。該形成成分を含有する50重量%水溶液に、末端封止剤として酢酸828 g とヘキサメチレンジアミン828 g を配合した。更にアルミン酸ナトリウム ($(\text{Na}_2\text{O})_x (\text{Al}_3\text{O}_2)_y$ ($X+Y=1$ かつ $Y/X=0.59$)) の38重量%の水溶液726 g、次亜リン酸ナトリウム (NaH_2PO_2) の10重量%水溶液1380 g、シリコーン系消泡剤55 g を配合し濃縮槽に仕込み、約50℃の温度条件で混合し窒素で置換した。次に温度を約50から約150℃まで昇温した。この際濃縮槽内の圧力をゲージ圧にして約0.05~0.15 MPa に保つため水を系外に除去しながら加熱を続け約80%まで濃縮した。該濃縮溶液をオートクレーブに移送し温度を150℃から約220℃まで昇温して圧力をゲージ圧にして約1.77 MPa まで上昇させた。その後、温度を約220℃から約260℃まで昇温するが、圧力は約1.77 MPa で保つように水を系外に除去しながら加熱を行った。最後に温度を約280℃まで昇温しながら圧力を大気圧までゆっくり降圧した。窒素で加圧し下部ノズルからストランド状にし、水冷、カッティングを行いペレット状で排出した。得られたペレットを窒素気流中150℃の条件下で60分間乾燥しポリアミド組成物を得た。該ポリアミド組成物の相対粘度 (RV) は48であった。また、カールフィッシャー法で測定した水分率は0.10重量%であった。評価結果を表1に示す。

[実施例2]

(バッチ法) 実施例1と同様な方法で実施した。但し、アルミン酸ナトリウム水溶液を1452 g、次亜リン酸ナトリウム水溶液を2760 g 用いた。評価結果を表1に示す。

[実施例3]

(バッチ法) 0.05重量%ヘキサメチレンジアミン水溶液 (PH=10.5) に、10重量%の水溶液になるようにアルミン酸ナトリウム ($(\text{Na}_2\text{O})_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ ($X+Y=1$ かつ $Y/X=0.81$)) を溶解した。該水溶液は約1日

放置しても析出物はみられなかった。ポリアミド形成成分はポリアミド66形成成分（ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩）1600kgを用いた。該形成成分を含有する50重量%水溶液に、末端封止剤として酢酸828gとヘキサメチレンジアミン828gを配合した。前記アルミン酸ナトリウム水溶液2750g、次亜リン酸ナトリウム（ NaH_2PO_2 ）の10重量%水溶液1380g、シリコーン系消泡剤55gを配合し濃縮槽に仕込み、約50℃の温度条件で混合し窒素で置換した。以後の操作は実施例1と同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

[実施例4]

（バッチ法）ポリアミド形成成分はポリアミド66形成成分（ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩）1600kgを用いた。該形成成分を含有する50重量%水溶液に、末端封止剤として酢酸828gとヘキサメチレンジアミン828gを配合した。粉末アルミン酸ナトリウム（ $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ （ $X+Y=1$ かつ $Y/X=0.81$ ））550g、次亜リン酸ナトリウム（ NaH_2PO_2 ）の10重量%水溶液1380g、シリコーン系消泡剤55gを配合し濃縮槽に仕込み、約50℃の温度条件で混合し窒素で置換した。以後の操作は実施例1と同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

[実施例5]

（バッチ法）ポリアミド形成成分はポリアミド66形成成分（ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩）1600kgを用いた。該形成成分を含有する50重量%水溶液に、末端封止剤として酢酸828gとヘキサメチレンジアミン828gを配合した。粉末アルミン酸ナトリウム（ $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ （ $X+Y=1$ かつ $Y/X=0.81$ ））69g、次亜リン酸ナトリウム（ NaH_2PO_2 ）の10重量%水溶液1380g、シリコーン系消泡剤55gを配合し濃縮槽に仕込み、約50℃の温度条件で混合し窒素で置換した。以後の操作は実施例1と同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

[実施例 6]

(連続法) ポリアミド形成成分は、ポリアミド 6 6 形成成分 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) を含有する 5 0 重量%水溶液を用いた。該水溶液を約 3 0 0 0 K g / h r の速度で濃縮層/反応器に注入し、約 9 0 % まで濃縮した。次いでフラッシュャーに排出し、圧力をゆっくり大気圧まで降圧した。次の容器に移送し、約 2 8 0 °C の温度、大気圧以下の条件下で保持した。次いで、ポリアミドは押し出されてストランドとなり、冷却、カッティングされペレットとなり、ポリアミド組成物を得た。該連続法の重合において、ポリアミド形成成分水溶液に次亜リン酸ナトリウム水溶液とアルミン酸ナトリウム ($(\text{Na}_2\text{O})_x (\text{Al}_3\text{O}_2)_y$ ($X+Y=1$ かつ $Y/X=0.59$)) 水溶液とを配合した。次亜リン酸ナトリウム及びアルミン酸ナトリウムのそれぞれの配合量は、ポリアミド形成成分に対して 4 1 p p m 及び 8 1 p p m になるように実施した。得られたポリアミド組成物の相対粘度 (RV) は 5 0 であった。また、カールフィッシャー法で測定した水分率は 0.1 0 重量% であった。評価結果を表 1 に示す。

[実施例 7]

(連続法) 実施例 5 と同様な方法で実施した。但し、ポリアミド形成成分水溶液に次亜リン酸ナトリウム水溶液を配合し、また重合工程中のポリアミドにアルミン酸ナトリウム ($(\text{Na}_2\text{O})_x (\text{Al}_3\text{O}_2)_y$ ($X+Y=1$ かつ $Y/X=0.59$)) 水溶液を配合した。評価結果を表 1 に示す。

[比較例 1]

実施例 1 と同様な方法で実施した。但し、アルミン酸ナトリウム水溶液と次亜リン酸ナトリウム水溶液いずれも配合しなかった。評価結果を表 2 に示す。

[比較例 2]

実施例 1 と同様な方法で実施した。但し、アルミン酸ナトリウム水溶液は配合

しなかった。評価結果を表 2 に示す。

〔比較例 3〕

特開昭 49-116151 号公報の実施例 1 に準じて実施した。ポリアミド形成成分は、ポリアミド 66 形成成分（ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩）1600 kg を用いた。該形成成分を含有する 50 重量%水溶液に、末端封止剤として酢酸 828 g とヘキサメチレンジアミン 828 g を配合した。更に粉末のアルミン酸ナトリウム ($(\text{Na}_2\text{O})_x (\text{Al}_3\text{O}_2)_y$ ($X+Y=1$ かつ $Y/X=1.00$)) 1380 g、シリコーン系消泡剤 55 g を配合し、濃縮槽に仕込み約 50℃の温度条件で混合し窒素で置換した。以後の操作は実施例 1 と同様にして実施した。評価結果を表 2 に示す。

〔比較例 4〕

特開平 1-104652 の実施例 3 に準じて実施した。ポリアミド形成成分は、ポリアミド 66 形成成分（ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩）1600 kg を用いた。該形成成分を含有する 50 重量%水溶液に、末端封止剤として酢酸 828 g とヘキサメチレンジアミン 828 g を配合した。更に和光純薬（株）製のケイ酸カリウム ($(\text{K}_2\text{O})_{x'} (\text{SiO}_2)_{y'}$ 、但し、 $X'+Y'=1$ であり、 $Y'/X'=0.26$) の 28% 水溶液を 5714 g、粉末の次亜リン酸ナトリウムを 320 g、シリコーン系消泡剤 55 g を配合し、濃縮槽に仕込んだ。約 50℃の温度条件で混合し窒素で置換した。以後の操作は実施例 1 と同様にして実施した。評価結果を表 2 に示す。

〔比較例 5〕

特許第 2741795 号公報の実施例 1 に準じて実施した。ポリアミド形成成分は、ポリアミド 66 形成成分（ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩）1600 kg を用いた。該形成成分を含有する 50 重量%水溶液に、末端封止剤として酢酸 828 g とヘキサメチレンジアミン 828 g を配合した。更に

粉末の、粉末の次亜リン酸ナトリウム 138 g、重炭酸カリウム 345 g、シリコン系消泡剤 55 g を配合し、濃縮槽に仕込み約 50℃ の温度条件で混合し窒素で置換した。以後の操作は実施例 1 と同様にして実施した。評価結果を表 2 に示す。

〔比較例 6〕

特表平 9-512839 号公報の実施例に準じて実施した。実施例 6 と同様な方法で実施した。但し、ポリアミド形成成分水溶液に次亜リン酸ナトリウム水溶液を配合し、また重合工程中のポリアミドにアルミン酸ナトリウムの代わりに酢酸カルシウムを配合した。次亜リン酸ナトリウム及び酢酸カルシウムの配合量はそれぞれ 100 ppm 及び 500 ppm になるようにした。評価結果を表 1 に示す。

〔製造例 1〕

（連続法）ポリアミド形成成分は、ポリアミド 66 形成成分（ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩）を含有する 50 重量% 水溶液を用いた。該水溶液を約 3000 Kg/hr の速度で濃縮層／反応器に注入し、約 90% まで濃縮した。次いでフラッシャーに排出し、圧力をゆっくり大気圧まで降圧した。次の容器に移送し、約 280℃ の温度、大気圧以下の条件下で保持した。次いで、ポリアミドは押し出されてストランドとなり、冷却、カッティングされペレットとなり、ポリアミド組成物を得た。該連続法の重合において、ポリアミド形成成分水溶液に次亜リン酸ナトリウム水溶液およびアルミン酸ナトリウム水溶液を配合した。該次亜リン酸ナトリウム及びアルミン酸ナトリウムのそれぞれの配合量は、ポリアミド形成成分に対して 41 ppm 及び 81 ppm になるように実施した。得られたポリアミド組成物の相対粘度（RV）は 48 であった。また、カールフッシャー法で測定した水分率は 0.30 重量% であった。

〔製造例 2〕

(連続法) 製造例 1 と同様な方法で実施した。但し、アルミン酸ナトリウム水溶液は配合しなかった。ポリアミド形成成分は、ポリアミド 6 6 形成成分 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) を含有する 5 0 重量%水溶液を用いた。該水溶液を約 3 0 0 0 K g / h r の速度で濃縮層 / 反応器に注入し、約 9 0 % まで濃縮した。次いでフラッシュャーに排出し、圧力をゆっくり大気圧まで降圧した。次の容器に移送し、約 2 8 0 ° C の温度、大気圧以下の条件下で保持した。次いで、ポリアミドは押し出されてストランドとなり、冷却、カッティングされペレットとなり、ポリアミド組成物を得た。該連続法の重合において、ポリアミド形成成分水溶液に次亜リン酸ナトリウム水溶液のみを配合した。該次亜リン酸ナトリウムの配合量は、ポリアミド形成成分に対して 4 1 p p m になるように実施した。得られたポリアミド組成物の相対粘度 (R V) は 4 8 であった。また、カールフィッシャー法で測定した水分率は 0 . 3 0 重量%であった。

[実施例 8]

製造例 1 において得られたペレットを固相重合装置へ投入し、窒素置換を十分に行った。その後スチームラインを利用してヒーター温度を 2 2 0 ° C に設定し、窒素を流しながら固相重合を行った。その時、内温は 1 9 0 ~ 2 0 0 ° C で推移し、約 1 0 時間後に加熱を停止し、冷却後ペレットを取り出した。得られたポリアミド組成物の相対粘度 (R V) は 1 3 0 であった。カールフィッシャー法で測定した水分率は 0 . 0 5 重量%であった。評価結果を表 3 に示す。

[比較例 7]

製造例 2 において得られたペレットを固相重合装置へ投入し、窒素置換を十分に行った。その後スチームラインを利用してヒーター温度を 2 2 0 ° C に設定し、窒素を流しながら固相重合を行った。その時、内温は 1 9 0 ~ 2 0 0 ° C で推移し、約 1 0 時間後に加熱を停止し、冷却後ペレットを取り出した。得られたポリアミド組成物の相対粘度 (R V) は 1 3 0 であった。カールフィッシャー法で測定した水分率は 0 . 0 5 重量%であった。評価結果を表 3 に示す。

[実施例 9]

比較例 2 において得られたペレットに、アルミン酸ナトリウム ($(\text{Na}_2\text{O})_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ ($X+Y=1$ かつ $Y/X=0.81$)) を 200 ppm になるようにブレンドし、2 軸押出機 (プラスチック工学研究所 (株) 製、2 軸同方向スクリュー回転型、 $L/D=60$ ($D=30\text{ mm}$)) を用いて、スクリュー回転数 100 rpm、シリンダー温度 280℃ (先端ノズル付近のポリマー温度は 285℃であった。)、レート 3 Kg/hr (滞留時間 3 分)、真空ポンプで 50 torr に減圧しながら押出を行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行い、ペレットとした。該ペレットを 80℃の窒素雰囲気下で乾燥した。評価結果を表 3 に示す。

[実施例 10]

比較例 1 において得られたペレットに、粉末の次亜リン酸アルミニウム 500 ppm と粉末のアルミン酸ナトリウム ($(\text{Na}_2\text{O})_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ ($X+Y=1$ かつ $Y/X=0.81$)) を 1000 ppm になるようにブレンドし、2 軸押出機 (プラスチック工学研究所 (株) 製、2 軸同方向スクリュー回転型、 $L/D=60$ ($D=30\text{ mm}$)) を用いて、スクリュー回転数 100 rpm、シリンダー温度 280℃ (先端ノズル付近のポリマー温度は 285℃であった。)、レート 3 Kg/hr (滞留時間 3 分)、真空ポンプで 50 torr に減圧しながら押出を行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行い、ペレットとした。該ペレットを 80℃の窒素雰囲気下で乾燥した。評価結果を表 3 に示す。

[比較例 8]

比較例 1 において得られたペレットに、粉末のアルミン酸ナトリウム ($(\text{Na}_2\text{O})_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ ($X+Y=1$ かつ $Y/X=0.81$)) を 1000 ppm になるようにブレンドし、2 軸押出機 (プラスチック工学研究所 (株) 製、2 軸同

方向スクリー回転型、 $L/D=60$ ($D=30\text{ mm}$)) を用いて、スクリー回転数 100 rpm 、シリンダー温度 280°C (先端ノズル付近のポリマー温度は 285°C であった。)、レート 3 Kg/hr (滞留時間 3 分)、真空ポンプで 50 torr に減圧しながら押出を行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行い、ペレットとした。該ペレットを 80°C の窒素雰囲気下で乾燥した。評価結果を表 3 に示す。

[比較例 9]

比較例 1 において得られたペレットに、粉末の次亜リン酸ナトリウムを 500 ppm になるようにブレンドし、2 軸押出機 (プラスチック工学研究所 (株) 製、2 軸同方向スクリー回転型、 $L/D=60$ ($D=30\text{ mm}$)) を用いて、スクリー回転数 100 rpm 、シリンダー温度 280°C (先端ノズル付近のポリマー温度は 285°C であった。)、レート 3 Kg/hr (滞留時間 3 分)、真空ポンプで 50 torr に減圧しながら押出を行ったが、トルク上昇が急激におこり押出ができなかった。

[実施例 11]

(連続法) ポリアミド形成成分は、ポリアミド 66 形成成分 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) を含有する $50\text{ 重量}\%$ 水溶液を用いた。該水溶液を約 3000 Kg/hr の速度で濃縮層/反応器に注入し、約 90% まで濃縮した。次いでフラッシャーに排出し、圧力をゆっくり大気圧まで降圧した。次の容器に移送し、約 280°C の温度、大気圧以下の条件下で保持した。次いで、ポリアミドは押し出されてストランドとなり、冷却、カッティングされペレットとなり、ポリアミド組成物を得た。該連続法の重合において、ポリアミド形成成分水溶液に次亜リン酸ナトリウム水溶液とアルミン酸ナトリウム ($(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_3\text{O}_2)_y$ ($X+Y=1$ かつ $Y/X=0.59$)) 水溶液とを配合した。次亜リン酸ナトリウム及びアルミン酸ナトリウムのそれぞれの配合量は、ポリアミド形成成分に対して 116 ppm 及び 232 ppm になるように実施した。また、

重合工程中のポリアミド組成物 100 重量部に対して、溶融したN-ステアリルエルカミド 0.25 重量部を配合した。得られたポリアミド組成物の相対粘度 (RV) は 50 であった。また、カールフィッシャー法で測定した水分率は 0.10 重量% であった。評価結果を表 4 に示す。

[実施例 12]

実施例 11 と同様にして実施した。但しN-ステアリルエルカミドの代わりにN-ステアリルエルカミド/ジステアリン酸アルミニウムの重量比にして 3/1 の混合物を用いた。評価結果を表 4 に示す。

[実施例 13]

実施例 11 と同様にして実施した。但しN-ステアリルエルカミドの代わりにステアリン酸カルシウム/エルカ酸アミド/ステアリルステアレートの重量比にして 1/1/1 の混合物を用いた。評価結果を表 4 に示す。

[実施例 14]

実施例 11 で得られたポリアミド組成物 100 重量部に対して、さらにN-ステアリルエルカミド 0.10 重量部をペレット表面にコーティングした。コーティングは、回転混合盤を介した連続ミキサー ((株) 粉研パウテックス製のフロージェットミキサー) に該添加剤を溶融した状態で噴霧する設備を具備した装置を用いて実施した。評価結果を表 4 に示す。

[実施例 15]

実施例 11 で得られたポリアミド組成物 100 重量部に対して、さらにN-ステアリルエルカミド/ジステアリン酸アルミニウムの重量比にして 3/1 の混合物 0.08 重量部をペレット表面にコーティングした。コーティングは、スキ型ショベル羽根を備えた横型チャンバー型のミキサー (太平洋機工 (株) 製のプロシエアミキサ (連続式)) に添加剤を溶融した状態で噴霧する設備を具備した装置

を用いて実施した。評価結果を表 4 に示す。

[比較例 10]

実施例 11 と同様にして実施した。但し、アルミン酸ナトリウム水溶液は配合しなかった。評価結果を表 4 に示す。

表 1

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリアミド組成物の特性					
a) ポリアミド		Ny66	Ny66	Ny66	Ny66
b) リン化合物		NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂
c) アルミン酸金属塩 (Y/X)		アルミン酸 Na (0.59)	アルミン酸 Na (0.59)	アルミン酸 Na (0.81)	アルミン酸 Na (0.81)
d) その他の化合物	-	-	-	-	-
リン(P)の含有量		1.14	2.28	1.14	1.14
多価金属の種類 含有量 (Z)	モル /10 ⁶ g ポリアミド	Al	Al	Al	Al
		1.91	3.82	2.24	4.48
一価金属の種類 含有量		Na	Na	Na	Na
		4.39	8.78	3.88	6.62
多価金属 / 一価金属 (多価金属 + 一価金属) / P		0.44	0.44	0.58	0.68
		5.53	5.53	5.37	9.74
RV (ペレット)		48	48	49	45
水分率	重量%	0.10	0.10	0.10	0.10
ペレットの黄色度	b 値	-3.0	-3.2	-2.8	-3.0
RV (成形品)		41	40	41	39
ΔRV		-7	-8	-8	-7
引張強度 (2mm 厚み)	Mpa	82	83	83	85
引張伸び (2mm 厚み)	%	100	90	90	80
熱エージング特性	Day	25	22	25	21
熱エージング後の黄色度	b 値	-1.0	-1.3	-0.8	-1.0
成形時の熱分解物 (MD) の発生	目視	○	○	○	○
熱分解によるガス成分量	重量%	1.5	1.7	1.5	1.9

表 1 (つづき)

	単位	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ポリアミド組成物の特性				
a) ポリアミド		Ny66	Ny66	Ny66
b) リン化合物		NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂
c) アルミン酸金属塩 (Y/X)		アルミン酸 Na (0.81)	アルミン酸 Na (0.59)	アルミン酸 Na (0.59)
d) その他の化合物	-	-	-	-
リン(P)の含有量		1.14	0.40	0.40
多価金属の種類		Al	Al	Al
含有量 (Z)		0.57	0.67	0.67
一価金属の種類	モル /10 ⁶ gポリアミド	Na	Na	Na
含有量		1.83	1.54	1.54
多価金属 / 一価金属		0.31	0.44	0.44
(多価金属 + 一価金属) / P		2.11	5.53	5.53
RV (ペレット)		51	50	50
水分率	重量%	0.10	0.10	0.10
ペレットの黄色度	b 値	-2.7	-2.5	-2.6
RV (成形品)		41	41	42
ΔRV		-10	-9	-8
引張強度 (2mm 厚み)	Mpa	82	81	81
引張伸度 (2mm 厚み)	%	80	90	90
熱エージング特性	Day	20	22	24
熱エージング後の黄色度	b 値	-0.5	-0.5	-0.7
成形時の熱分解物 (MD) の発生	目視	△	○	○
熱分解によるガス成分量	重量%	2.0	1.8	1.8

表 2

	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリアミド組成物の特性					
a) ポリアミド		Ny66	Ny66	Ny66	Ny66
b) リン化合物		-	NaH ₂ PO ₂	-	NaH ₂ PO ₂
c) アルミン酸金属塩 (Y/X)		-	-	アルミン酸 Na (1.0)	-
d) その他の化合物	-	-	-	-	ケイ酸カリウム
リン(P)の含有量		-	1.14	-	3.14
多価金属の種類 含有量 (Z)	モル /10 ⁶ g ポリアミド	-	-	Al 12.2	Si 3.87
一価金属の種類 含有量		-	Na 1.14	Na 12.2	Na, K 32.2
多価金属 / 一価金属		-	0.0	1.0	0.12
(多価金属 + 一価金属) / P		-	1.0	-	11.5
RV (ペレット)		45	55	38	35
水分率	重量 %	0.10	0.10	0.10	0.10
ペレットの黄色度	b 値	-0.5	-1.8	-2.0	-3.0
RV (成形品)		35	35	30	30
ΔRV		-10	-20	-8	-5
引張強度 (2mm 厚み)	Mpa	82	82	84	85
引張伸度 (2mm 厚み)	%	65	70	55	50
熱エージング特性	Day	10	20	8	15
熱エージング後の黄色度	b 値	5.0	0.5	0.0	-1.0
成形時の熱分解物 (MD) の発生	目視	△	×	△	△
熱分解によるガス成分量	重量 %	2.2	2.7	2.2	2.0

表 2 (つづき)

	単位	比較例 5	比較例 6
ポリアミド組成物の特性			
a) ポリアミド		Ny66	Ny66
b) リン化合物		NaH_2PO_2	NaH_2PO_2
c) アルミン酸金属塩 (Y/X)		-	-
d) その他の化合物	-	重炭酸カリウム	酢酸カルシウム
リン(P)の含有量		1.14	1.14
多価金属の種類 含有量 (Z)	モル / 10^6g ポリアミド	-	Ca 3.16
一価金属の種類 含有量		Na, K 3.64	Na 1.14
多価金属 / 一価金属		0.0	2.77
(多価金属 + 一価金属) / P		3.2	3.43
RV (ペレット)		50	50
水分率	重量%	0.10	0.10
ペレットの黄色度	b値	-2.0	-2.0
RV (成形品)		40	35
Δ RV		-10	-15
引張強度 (2mm厚み)	Mpa	83	83
引張伸度 (2mm厚み)	%	85	50
熱エージング特性	Day	20	20
熱エージング後の黄色度	b値	-0.5	-0.5
成形時の熱分解物 (MD) の発生	目視	Δ	Δ
熱分解によるガス成分量	重量%	2.0	2.0

表 3

	単位	実施例 8	比較例 7	実施例 9	実施例 10
ポリアミド組成物の特性					
a)ポリアミド		Ny66	Ny66	Ny66	Ny66
b)リン化合物		NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂
c)アルミン酸金属塩 (Y/X)		アルミン酸 Na (0.59)	-	アルミン酸 Na (0.81)	アルミン酸 Na (0.81)
d)その他の化合物	-	-	-	-	-
リン(P)の含有量		0.40	1.14	1.14	5.68
多価金属の種類	モル /10 ⁶ gポリアミド	Al	-	Al	Al
含有量 (Z)		0.67	-	2.24	11.3
一価金属の種類		Na	Na	Na	Na
含有量		1.54	1.14	3.88	19.5
多価金属 / 一価金属		0.44	0.0	0.58	0.58
(多価金属 + 一価金属) / P		5.53	1.0	5.37	5.42
RV (ペレット)		130	130	43	42
水分率	重量%	0.05	0.05	0.10	0.10
ペレットの黄色度	b値	-2.5	-1.5	-1.0	-1.5
RV(成形品)		87	75	35	35
ΔRV		-43	-55	-8	-7
引張強度 (2mm厚み)	Mpa	82	82	84	85
引張伸度 (2mm厚み)	%	>200	>200	60	50
熱エージング特性	Day	40	35	20	17
熱エージング後の黄色度	b値	-0.5	1.5	1.0	1.5
成形時の熱分解物 (MD)の発生	目視	○	×	△	△
熱分解によるガス成分量	重量%	1.8	3.0	2.0	2.0

表 3 (つづき)

	単位	比較例 8
ポリアミド組成物の特性		
a) ポリアミド		Ny66
b) リン化合物		-
c) アルミン酸金属塩 (Y/X)		アルミン酸 Na (0.81)
d) その他の化合物	-	-
リン(P)の含有量	モル	-
多価金属の種類 含有量 (Z)	/10 ⁶ g ポリアミド	Al 11.3
一価金属の種類 含有量		Na 13.8
多価金属 / 一価金属		1.22
(多価金属 + 一価金属) / P		-
RV (ペレット)		36
水分率	重量%	0.10
ペレットの黄色度	b 値	-1.0
RV (成形品)		26
ΔRV		-10
引張強度 (2mm 厚み)	Mpa	85
引張伸度 (2mm 厚み)	%	30
熱エージング特性	Day	7
熱エージング後の黄色度	b 値	2.5
成形時の熱分解物 (MD) の発生	目視	×
熱分解によるガス成分量	重量%	2.5

表 4

	単位	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例10
ポリアミド組成物の特性							
a) ポリアミド		Ny66	Ny66	Ny66	Ny66	Ny66	Ny66
b) リン化合物		NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂	NaH ₂ PO ₂
c) アルミン酸金属塩(Y/X)		アルミン酸Na (0.59)	アルミン酸Na (0.59)	アルミン酸Na (0.59)	アルミン酸Na (0.59)	アルミン酸Na (0.59)	-
リン(P)の含有量		1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
多価金属の種別	モル /10 ⁶ gポリアミド	Al	Al	Al	Al	Al	-
含有量(Z)		1.91	1.91	1.91	1.91	1.91	-
一価金属の種別		Na	Na	Na	Na	Na	Na
含有量		4.39	4.39	4.39	4.39	4.39	1.14
多価金属/一価金属		0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.0
(多価金属+一価金属)/P		5.53	5.53	5.53	5.53	5.53	1.0
RV(ペレット)		50	50	50	50	50	50
水分率	重量%	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
ペレットの黄色度	b値	-3.0	-3.0	-2.5	-3.0	-3.0	-1.5
RV(成形品)		40	39	37	38	37	35
ΔRV		-10	-11	-13	-12	-13	-15
離型力	Kgf	150	140	160	125	110	200
可塑性	sec	5.0	5.0	5.5	4.5	4.3	6.5
引張強度(2mm厚み)	Mpa	82	82	82	82	82	82
引張伸び(2mm厚み)	%	75	70	60	65	60	40
熱エージング特性	Day	20	18	18	17	17	15
熱エージング後の黄色度	b値	-0.5	-0.5	0.0	-0.5	-0.5	1.0
成形時の熱分解物(MD)の発生	目視	△	△	△	△	△	×
熱分解によるガス成分量	重量%	2.0	2.0	2.2	2.3	2.4	3.0

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2002年7月10日出願の日本特許出願（特願2002-201249）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

長時間あるいは繰り返しの熱履歴を経過しても、黄色度の増加が抑制され、熱分解が抑制され、熔融粘度が安定し、かつ靱性等の機械物性が優れたポリアミド組成物及びその製造方法を提供するものであり、多くの成形用途（自動車部品、工業用途部品、電気電子部品、ギアなど）や押出用途（チューブ、棒、フィラメント、フィルム、ブローなど）において好適に利用される。

請 求 の 範 囲

1. (a) ポリアミド、(b) リン酸類、亜リン酸類、次亜リン酸類、リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類、次亜リン酸金属塩類、リン酸エステルおよび亜リン酸エステル類からなる群から選ばれた少なくとも1つのリン化合物及び(c) 一般式 $(M_2O)_x (Al_2O_3)_y$ ($X+Y=1$ かつMは周期律表第1族金属元素である。)で示される可溶性アルミン酸金属塩類とからなるポリアミド組成物であって、該組成物中の多価金属と一価金属とのモル比(多価金属/一価金属)が0.25～1.0であるポリアミド組成物。

2. (b) リン化合物がリン酸、亜リン酸または次亜リン酸と周期律表第1族金属との塩から選ばれた少なくとも1つの化合物である請求の範囲第1項に記載のポリアミド組成物。

3. (c) 可溶性アルミン酸金属塩類が一般式 $(Na_2O)_x (Al_2O_3)_y$ ($X+Y=1$ かつ $0.35 \leq Y/X \leq 1.25$ である。)で示されるアルミン酸ナトリウムである請求の範囲第1項に記載のポリアミド組成物。

4. ポリアミド組成物が、ポリアミド1000000g当たりリン元素0.10～10モル、多価金属0.10～10モルかつ一価金属0.10～10モルを含有する請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載のポリアミド組成物。

5. (a') ポリアミド形成成分、重合工程中のポリアミド、および溶解したポリアミドの少なくともいずれか1つに、(b) リン酸類、亜リン酸類、次亜リン酸類、リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類、次亜リン酸金属塩類、リン酸エステルおよび亜リン酸エステル類からなる群から選ばれた少なくとも1つのリン化合物及び(c) 一般式 $(M_2O)_x (Al_2O_3)_y$ ($X+Y=1$ かつMは周期律表第1族金属元素である。)で示される可溶性アルミン酸塩類とを配合しポリアミ

ド組成物を製造する方法であって、その際、多価金属と一価金属とのモル比（多価金属／一価金属）が0.25～1.0となるように前記（b）成分及び（c）成分を配合する、ポリアミド組成物の製造方法。

6. （b）リン化合物と（c）可溶性アルミン酸金属塩のいずれも、ポリアミド形成成分に配合し重合を行う、請求の範囲第5項に記載のポリアミド組成物の製造方法。

7. （b）リン化合物をポリアミド形成成分に配合し重合を行い、（c）可溶性アルミン酸金属塩を重合工程中のポリアミドに配合する、請求の範囲第5項に記載のポリアミド組成物の製造方法。

8. （c）可溶性アルミン酸金属塩を水に溶解してpH9を超える水溶液として配合する、請求の範囲第5項に記載のポリアミド組成物の製造方法。

9. （b）リン化合物が亜リン酸または次亜リン酸と周期律表第1族金属との塩から選ばれた少なくとも1つの化合物である請求の範囲第5項に記載のポリアミド組成物の製造方法。

10. （c）可溶性アルミン酸金属塩が一般式 $(Na_2O)_x (Al_2O_3)_y$ ($x+y=1$ かつ $0.35 \leq y/x \leq 1.25$ である。) で示されるアルミン酸ナトリウムである請求の範囲第5項に記載のポリアミド組成物の製造方法。

11. ポリアミド1000000g当たりリン元素0.10～1.0モル、多価金属0.10～1.0モルかつ一価金属0.10～1.0モルになるように（b）リン化合物と（c）可溶性アルミン酸金属塩とを配合する、請求の範囲第5項に記載のポリアミド組成物の製造方法。

12. (c) 可溶性アルミン酸金属塩が $0.35 \leq Y/X < 1.0$ であって、ポリアミド 1000000 g 当たりのそのモル配合量 (Z') との関係が $Z' < 1.785 / (X - Y)$ である請求の範囲第 5 項あるいは第 10 項に記載のポリアミド組成物の製造方法。

13. (c) 可溶性アルミン酸金属塩が $0.35 \leq Y/X < 1.0$ であって、ポリアミド 1000000 g 当たりのそのモル配合量 (Z') との関係が $Z' < 1.785 / X$ である請求の範囲第 5 項あるいは第 10 項に記載のポリアミド組成物の製造方法。

14. 請求の範囲第 5 項から第 13 項のいずれかに記載の製造方法を用いて得られるポリアミド組成物。

15. 請求の範囲第 1 項あるいは第 14 項のいずれかに記載のポリアミド組成物 100 重量部と、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミドおよび高級脂肪酸エステルから選ばれる少なくとも 1 つの成形性改良剤 0.001 ~ 1 重量部とを含有するポリアミド組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L77/00, C08K3/32, C08K5/52, C08K3/22, C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G69/00-69/50, C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94/19394 A1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 01 September, 1994 (01.09.94), Full text & JP 2741795 B2 & US 6191251 B1 & DE 69400136 C2	1-15
A	JP 49-116151 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 November, 1974 (06.11.74), Full text (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 August, 2003 (21.08.03)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2003 (02.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L77/00, C08K3/32, C08K5/52, C08K3/22,
C08K5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08G69/00-69/50, C08L1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 94/19394 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1994. 09. 0 1, 全文 & JP 2741795 B2 & US 6191 251 B1 & DE 69400136 C2	1-15
A	JP 49-116151 A (旭化成工業株式会社) 1974. 11. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 08. 03

国際調査報告の発送日

02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也



4 J 3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455